

Precursor chemistries for chemical vapor deposition of ruthenium and ruthenium oxide

Patent number: JP2002523634T
 Publication date: 2002-07-30
 Inventor:
 Applicant:
 Classification:
 - International: C23C16/18; C23C16/40
 - European: C23C16/18
 Application number: JP20000567758T 19990720
 Priority number(s): US19980141236 19980827; WO1999US16224 19990720

Also published as:

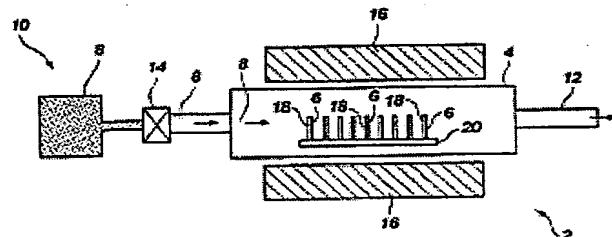
WO0012776 (A)
 US6063705 (A1)

[Report a data error](#)

Abstract not available for JP2002523634T

Abstract of corresponding document: **US6063705**

A method is provided for forming a film of ruthenium or ruthenium oxide on the surface of a substrate by employing the techniques of chemical vapor deposition to decompose precursors of ruthenium having the formula: LyRuX_z where L is a neutral or monoanionic ligand selected from the group consisting essentially of linear hydrocarbyls, branched hydrocarbyls, cyclic hydrocarbyls, cyclic alkenes, dienes, cyclic dienes, trienes, cyclic trienes, bicyclic alkenes, bicyclic dienes, bicyclic trienes, tricyclic alkenes, tricyclic dienes, tricyclic trienes; fluorinated derivatives thereof; derivatives thereof additionally containing heteroatoms such as a halide, Si, S, Se, P, As, N or O; and combinations thereof; where X is a pi-bonding ligand selected from the group consisting of CO, NO, CN, CS, nitriles, isonitriles, trialkylphosphines, trialkylphosphites, trialkylamines, and isocyanide, and where subscripts y and z have a value of from one (1) to three (3); or L₁Ru(CO)₄ where L is a neutral or monoanionic ligand selected from the group including linear hydrocarbyls, branched hydrocarbyls, cyclic hydrocarbyls, cyclic alkenes, dienes, cyclic dienes, trienes, cyclic trienes, bicyclic dienes, and bicyclic trienes.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号
特表2002-523634
(P2002-523634A)

(43)公表日 平成14年7月30日 (2002.7.30)

(51)Int.Cl.⁷
C 23 C 16/18
16/40

識別記号

F I
C 23 C 16/18
16/40

テマコード^{*} (参考)
4 K 0 3 0

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 34 頁)

(21)出願番号 特願2000-567758(P2000-567758)
(86) (22)出願日 平成11年7月20日(1999.7.20)
(85)翻訳文提出日 平成13年2月27日(2001.2.27)
(86)国際出願番号 PCT/US99/16224
(87)国際公開番号 WO00/12776
(87)国際公開日 平成12年3月9日(2000.3.9)
(31)優先権主張番号 09/141,236
(32)優先日 平成10年8月27日(1998.8.27)
(33)優先権主張国 米国(US)

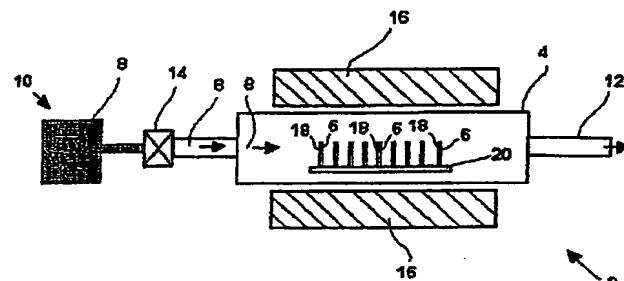
(71)出願人 マイクロン テクノロジー インコーポレイテッド
MICRON TECHNOLOGY,
INC.
アメリカ合衆国 83706-9632 アイダホ州
ボイシ サウス フェデラル ウェイ
8000
(72)発明者 ヴァーストラ、ブライアン エイ.
アメリカ合衆国 83686 アイダホ州 ナンバ
ブレイデン レーン 3417
(74)代理人 弁理士 恩田 博宣 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ルテニウムまたは酸化ルテニウムを化学蒸着するための前駆物質の化学的性質

(57)【要約】

化学蒸着法技術を用いて、式 $L_y Ru_x z$ または $L_1 Ru_4$ を有するルテニウム前駆物質を分解することにより、ルテニウムまたは酸化ルテニウムの薄膜(18)を基板(6)表面上に形成する方法が提供される。 $L_y Ru_x z$ 式中、Lは、直鎖、分枝鎖、または環式のヒドロカルビル、環式アルケン、ジエン、環式ジエン、トリエン、環式トリエン、二環式アルケン、二環式トリエン、三環式アルケン、三環式ジエン、三環式トリエン；それらのフッ素化誘導体；ヘテロ原子(例えば、ハロゲン化物、S、Se、P、As、N、またはO)をさらに含むこれらの誘導体；およびその組み合わせから本質的になる群から選択される中性またはモノアニオンの配位子であり、Xは、CO、NO、CN、CS、ニトリル、イソニトリル、トリアルキルホスフィン、トリアルキルホスファイト、トリアルキルアミン、およびイソシアニドからなる群から選択されるπ結合配位子である(下付き文字yおよびzは1~3の数値である)。 $L_1 Ru_4$ 式中、Lは、直鎖、分枝鎖、または環式のヒドロカルビル、環式アルケン、ジエン、



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ルテニウムの薄膜を基板表面上に塗布する方法であつて、前記方法は、化学蒸着技術を用いて、式 $L_y Ru_x$ の前駆物質化合物を分解することを含み、上式中、

(a) L は、直鎖ヒドロカルビル、分枝鎖ヒドロカルビル、環式ヒドロカルビル、環式アルケン、ジエン、環式ジエン、トリエン、環式トリエン、二環式アルケン、二環式ジエン、二環式トリエン、三環式アルケン、三環式ジエン、三環式トリエン、前記配位子のフッ素化誘導体、ヘテロ原子（例えば、ハロゲン化物、Si、S、Se、P、As、N、またはO）をさらに含む前記配位子の誘導体、およびそれらの組み合わせから本質的になる配位子の群から選択される中性またはモノアニオンの配位子であり、

(b) y は 1 ~ 3 の数値であり、

(c) X は、CO、NO、CN、CS、ニトリル、イソニトリル、トリアルキルホスフィン、トリアルキルホスファイト、トリアルキルアミン、イソシアニド、およびそれらの組み合わせから本質的になる群から選択されるπ結合配位子であり、

(d) z は 1 ~ 3 の数値である

方法。

【請求項 2】 前記前駆物質化合物は液体である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】 前記基板は半導体ウェーハである請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】 前記化学蒸着技術はホットウォール型化学蒸着である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】 前記化学蒸着技術はコールドウォール化学蒸着である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】 前記化学蒸着技術は大気圧化学蒸着である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】 前記化学蒸着技術は低圧化学蒸着である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】 前記前駆物質化合物はシクロヘキサジエントリカルボニルル

テニウムである請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】 前記前駆物質化合物シクロヘプタジエントリカルボニルルテニウムである請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】 前記前駆物質化合物は酸素をさらに含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】 前記化学蒸着技術は、 RuO_x 薄膜を蒸着させるために酸化ガスの存在下で行われる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 12】 前記酸化ガスは酸素を含む請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】 前記酸化ガスは酸素含有化合物を含む請求項 11 に記載の方法。

【請求項 14】 ルテニウムの薄膜を基板表面上に塗布する方法であって、前記方法は、化学蒸着技術を用いて、式 L₁ RuX₃ の前駆物質化合物を分解することを含み、上式中、

(a) L₁ は、直鎖ヒドロカルビル、分枝鎖ヒドロカルビル、環式ヒドロカルビル、環式アルケン、ジエン、環式ジエン、トリエン、環式トリエン、二環式アルケン、二環式ジエン、二環式トリエン、三環式アルケン、三環式ジエン、三環式トリエン、前記配位子のフッ素化誘導体、ヘテロ原子（例えば、ハロゲン化物、Si、S、Se、P、As、N、またはO）をさらに含む前記配位子の誘導体、およびそれらの組み合わせから本質的になる配位子の群から選択される中性またはモノアニオンの配位子であり、

(b) X₃ は、CO、NO、CN、CS、ニトリル、イソニトリル、トリアルキルホスフィン、トリアルキルホスファイト、トリアルキルアミン、イソシアニド、およびそれらの組み合わせから本質的になる群から選択されるπ結合配位子である

方法。

【請求項 15】 前記前駆物質化合物は液体である請求項 14 に記載の方法

【請求項 16】 前記基板は半導体ウェーハである請求項 14 に記載の方法

【請求項17】 前記化学蒸着技術はホットウォール型化学蒸着である請求項14に記載の方法。

【請求項18】 前記化学蒸着技術はコールドウォール化学蒸着である請求項14に記載の方法。

【請求項19】 前記化学蒸着技術は大気圧化学蒸着である請求項14に記載の方法。

【請求項20】 前記化学蒸着技術は低圧化学蒸着である請求項14に記載の方法。

【請求項21】 前記前駆物質化合物は酸素をさらに含む請求項14に記載の方法。

【請求項22】 前記化学蒸着技術は、RuO_x薄膜を蒸着させるために酸化ガスの存在下で行われる請求項14に記載の方法。

【請求項23】 前記酸化ガスは酸素を含む請求項22に記載の方法。

【請求項24】 前記酸化ガスは酸素含有化合物を含む請求項22に記載の方法。

【請求項25】 ルテニウムの薄膜を基板表面上に塗布する方法であって、前記方法は、化学蒸着技術を用いて、式L, Ru(CO)_xの前駆物質化合物を分解することを含み、上式中、Lは、直鎖ヒドロカルビル、分枝鎖ヒドロカルビル、環式ヒドロカルビル、環式アルケン、ジエン、環式ジエン、トリエン、環式トリエン、二環式ジエン、および二環式トリエンを含む群から選択される中性またはモノアニオンの配位子である方法。

【請求項26】 前記前駆物質化合物は液体である請求項25に記載の方法。

【請求項27】 前記基板は半導体ウェーハである請求項25に記載の方法。

【請求項28】 前記化学蒸着技術はホットウォール型化学蒸着である請求項25に記載の方法。

【請求項29】 前記化学蒸着技術はコールドウォール化学蒸着である請求項25に記載の方法。

【請求項 30】 前記化学蒸着技術は大気圧化学蒸着である請求項 25 に記載の方法。

【請求項 31】 前記化学蒸着技術は低圧化学蒸着である請求項 25 に記載の方法。

【請求項 32】 前記前駆物質化合物は酸素をさらに含む請求項 25 に記載の方法。

【請求項 33】 前記化学蒸着技術は、RuO_y 薄膜を蒸着させるために酸化ガスの存在下で行われる請求項 25 に記載の方法。

【請求項 34】 前記酸化ガスは酸素を含む請求項 33 に記載の方法。

【請求項 35】 前記酸化ガスは酸素含有化合物を含む請求項 33 に記載の方法。

【請求項 36】 ルテニウムを基板上に蒸着する方法であつて、式 L, RuX_y の前駆物質化合物を提供する工程と、前記基板を反応室内に配置する工程と、前記基板を、前記前駆物質化合物の分解温度と少なくとも等しい温度まで加熱する工程と、

前記前駆物質化合物を前記反応室に移動させて、前記前駆物質化合物を前記基板上で分解させ、Ru 含有薄膜を前記基板上に蒸着させる工程とを含み、上式中、

L は、直鎖ヒドロカルビル、分枝鎖ヒドロカルビル、環式ヒドロカルビル、環式アルケン、ジエン、環式ジエン、トリエン、環式トリエン、二環式アルケン、二環式ジエン、二環式トリエン、三環式アルケン、三環式ジエン、三環式トリエン、前記配位子のフッ素化誘導体、ヘテロ原子（例えば、ハロゲン化物、Si、S、Se、P、As、N、またはO）をさらに含む前記配位子の誘導体、およびそれらの組み合わせから本質的になる配位子の群から選択される中性またはモノアニオンの配位子であり、

y は 1 ~ 3 の数値であり、

X は、CO、NO、CN、CS、ニトリル、イソニトリル、トリアルキルホスファイン、トリアルキルホスファイト、トリアルキルアミン、イソシアニド、および

それらの組み合わせから本質的になる群から選択されるπ結合配位子であり、

z は 1 ~ 3 の数値である

方法。

【請求項 37】 前記反応室は大気圧に維持される請求項 36 に記載の方法

【請求項 38】 前記反応室は陰圧に維持される請求項 36 に記載の方法。

【請求項 39】 前記基板を前記反応室に配置した後に、前記反応室を加熱する工程をさらに含む請求項 36 に記載の方法。

【請求項 40】 前記前駆物質化合物は酸素をさらに含む請求項 36 に記載の方法。

【請求項 41】 前記基板を加熱した後に、酸化ガスを前記反応室に導入する工程をさらに含む請求項 36 に記載の方法。

【請求項 42】 前記酸化ガスは酸素を含む請求項 41 に記載の方法。

【請求項 43】 前記酸化ガスは酸素含有化合物を含む請求項 41 に記載の方法。

【請求項 44】 ルテニウムを基板上に蒸着する方法であって、

式 L₁ R u X₁ の前駆物質化合物を提供する工程と、

前記基板を反応室内に配置する工程と、

前記基板を、前記前駆物質化合物の分解温度と少なくとも等しい温度まで加熱する工程と、

前記前駆物質化合物を前記反応室に移動させて、前記前駆物質化合物を前記基板上で分解させ、R u 含有薄膜を前記基板上に蒸着させる工程とを含み、

上式中、

L₁ は、直鎖ヒドロカルビル、分枝鎖ヒドロカルビル、環式ヒドロカルビル、環式アルケン、ジエン、環式ジエン、トリエン、環式トリエン、二環式アルケン、二環式ジエン、二環式トリエン、三環式アルケン、三環式ジエン、三環式トリエン、前記配位子のフッ素化誘導体、ヘテロ原子（例えば、ハロゲン化物、S i、S、S e、P、A s、N、またはO）をさらに含む前記配位子の誘導体、およびそれらの組み合わせから本質的になる配位子の群から選択される中性またはモノア

ニオンの配位子であり、

Xは、CO、NO、CN、CS、ニトリル、イソニトリル、トリアルキルホスフ
イン、トリアルキルホスファイト、トリアルキルアミン、イソシアニド、および
それらの組み合わせから本質的になる群から選択されるπ結合配位子である
方法。

【請求項45】 前記反応室は大気圧に維持される請求項44に記載の方法

【請求項46】 前記反応室は陰圧に維持される請求項44に記載の方法。

【請求項47】 前記基板を前記反応室に配置した後に、前記反応室を加熱
する工程をさらに含む請求項44に記載の方法。

【請求項48】 前記前駆物質化合物は酸素をさらに含む請求項44に記載
の方法。

【請求項49】 前記基板を加熱した後に、酸化ガスを前記反応室に導入す
ることをさらに含む請求項44に記載の方法。

【請求項50】 前記酸化ガスは酸素を含む請求項49に記載の方法。

【請求項51】 前記酸化ガスは酸素含有化合物を含む請求項49に記載の
方法。

【請求項52】 ルテニウムを基板上に蒸着する方法であつて、
式L、Ru(CO)，の前駆物質化合物を提供する工程と、
前記基板を反応室内に配置する工程と、
前記基板を、前記前駆物質化合物の分解温度と少なくとも等しい温度まで加熱
する工程と、

前記前駆物質化合物を前記反応室に移動させて、前記前駆物質化合物を前記基
板上で分解させ、Ru含有薄膜を前記基板上に蒸着させる工程とを含み、
上式中、

Lは、直鎖ヒドロカルビル、分枝鎖ヒドロカルビル、環式ヒドロカルビル、環式
アルケン、ジエン、環式ジエン、トリエン、環式トリエン、二環式ジエン、およ
び二環式トリエンを含む群から選択される中性またはモノアニオンの配位子であ
る

方法。

【請求項 5 3】 前記反応室は大気圧に維持される請求項 5 2 に記載の方法

【請求項 5 4】 前記反応室は陰圧に維持される請求項 5 2 に記載の方法。

【請求項 5 5】 前記基板を前記反応室に配置した後に、前記反応室を加熱する工程をさらに含む請求項 5 2 に記載の方法。

【請求項 5 6】 前記前駆物質化合物は酸素をさらに含む請求項 5 2 に記載の方法。

【請求項 5 7】 前記基板を加熱した後に、酸化ガスを前記反応室に導入する工程をさらに含む請求項 5 2 に記載の方法。

【請求項 5 8】 前記酸化ガスは酸素を含む請求項 5 7 に記載の方法。

【請求項 5 9】 前記酸化ガスは酸素含有化合物を含む請求項 5 7 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(技術分野)

本発明は、ルテニウム薄膜の化学蒸着に関する。より詳細には、本発明は、ルテニウムおよび酸化ルテニウムの化学蒸着、ならびに前記蒸着の形成に有用な新規組成物に関する。

【0002】

(背景)

化学蒸着（「CVD」）法を用いて基板（例えば、シリコンウェーハ）あるいはウェーハまたは他の半導体ベース上にある他の暴露材料表面の上に材料薄膜を蒸着することは広く知られており、半導体製造業で使用されている。CVDでは、熱分解可能な揮発性化合物などの前駆物質を、その前駆物質の分解温度を超える温度まで加熱した基板と接触させる。このような方法により、前駆物質および反応条件の選択に応じて、一般に、金属、金属混合物または金属合金、セラミック、金属化合物、あるいはそれらの混合物からなるコーティングが基板上に形成される。

【0003】

薄膜形成法としてのCVDの使用には、非常に多くの望ましい特徴（例えば、薄膜の組成を容易に制御できること、基板を汚染することも傷つけることもなく薄膜を形成できることなど）が伴う。CVDはまた、金属薄膜をバイア、トレンチ、および他の凹部または段構造に蒸着するために使用することができる。コンフォーマル薄膜蒸着が必要とされる場合、蒸着（evaporation）技術およびスパッタリング技術を用いてはコンフォーマル薄膜蒸着層を形成することができないので、CVD技術は好ましい蒸着法である。

【0004】

CVD技術は、多数の金属と半金属に関して文献に記載されてきたが、CVDの商業的用途は主として、いくつかの金属および金属化合物（例えば、タンゲステン、シリコン、チタン、窒化物、酸化ケイ素、鉄、およびアルミニウム）の蒸着に限られてきた。他の金属のCVDは、様々な理由（質の悪い薄膜の形成、高

い処理温度の必要性、適切な前駆物質化合物の欠如、およびこの蒸着システムで用いられる前駆物質の不安定性を含む)により制限されてきた。揮発性かつ熱分解可能な適切な前駆物質化合物の入手可能性は、CVDを用いた金属含有薄膜の製造における最も大きな限定要因であると思われる。

【 0 0 0 5 】

集積回路製造では、選択された前駆物質化合物を使用して、高温で完全性を維持することができる導電性薄膜を形成してきた。このような用途のための導電性薄膜として、ルテニウムおよび二酸化ルテニウム (RuO_2) が特によく適している。なぜなら、これらは優れた導電率を有し、広い温度範囲にわたって高い安定性を示し、シリコン、二酸化シリコン、および酸化セラミックによく接着するからである。CVDにより蒸着されたルテニウムおよび酸化ルテニウムの薄膜は、接触メタライゼーション、拡散障壁、およびゲートメタライゼーションに有用であることが提案されている。M. L. Greenら, J. Electrochem. Soc., 132, 2677 (1985)。

【 0 0 0 6 】

様々なルテニウム前駆物質を用いた多数のCVD法が開示されているか、または様々な成功を収めてルテニウム薄膜形成に使用されている。このような方法の1つは、キャリアガスとして水素／窒素混合物を用いて、ブタノールに溶かしたトリス(アセチルアセトネート)ルテニウムをエアロゾルスプレーに変える、化学的スプレー蒸着プロセスである。トリルテニウムドデカカルボニル、ルテノセン、およびトリス(アセチルアセトネート)ルテニウムはまた、J. Electrochem. Soc., 132, 2677 (1985)においてM. Greenによりルテニウムおよび RuO_2 形成でのCVD前駆物質として比較された。しかしながら、前記のどの前駆物質もあまり揮発性がないので、これらの前駆物質を用いて高い成膜速度を得るのは難しい。

【 0 0 0 7 】

1981年2月10日発行のCrossbyらに付与された米国特許第4,250,210号は、ルテニウム薄膜CVDにおける、ルテニウム1,3ジオン化合物(例えば、トリス(アセチルアセトネート)ルテニウムおよびそのフッ素化誘

導体) の使用を開示する。このフッ素化配位体は、200℃以上に加熱した場合、より大きな揮発性と優れた成膜速度をもたらすと言われているが、前駆物質の不十分な安定性のために、均一な被覆が難しいことが述べられている。前駆物質の安定性が低いので被覆の質が悪くなる。これは、古い前駆物質試料を使用した場合に特に顕著である。さらに、蒸気圧が非常に低い有機副産物(例えば、アセチルアセトネート配位体のオリゴマー)が形成され、揮発プロセス間にリアクタ内に集まり、トリス(アセチルアセトネート)ルテニウム前駆物質を製造規模で使用する際に重大な汚染問題を引き起こす可能性がある。

【 0 0 0 8 】

Crosby特許では、ルテニウムCVD用の前駆物質としての、ルテニウムカルボニルクロリドおよびペンタ(トリフルオロホスフィン)ルテニウムの使用もまた開示される。しかしながら、得られるルテニウム成膜速度が非常に低いので、これらの前駆物質化合物の使用は望ましくない。さらに、ルテニウムカルボニルクロリドは、ある特定の基板を腐食し、均一な生成物作成を困難または不可能にする。この生成物の統一性の欠如は、揮発する前に分解する、実質的に不揮発性の形態のカルボニルクロリドとなって現れる。

【 0 0 0 9 】

1994年12月13日発行のMc Cormickに付与された米国特許第5,372,849号は、鉄、ルテニウム、およびオスミウムの有機金属前駆物質の使用を開示する。開示されたルテニウム前駆物質の多くは、高い成膜速度と非還元雰囲気中の炭素汚染の低減とを可能にする高揮発性化合物である。しかしながら、開示されたルテニウム前駆物質の多くは、ほとんど固体の状態で存在するとと思われ、その固体状態のためルテニウム薄膜CVDで使用するために昇華を必要とする、大きなまたは複雑な分子である。

【 0 0 1 0 】

従って、利用可能な前駆物質の記載した欠点を考えると、ルテニウム薄膜CVDに有用な改良ルテニウム前駆物質が引き続き必要とされる。さらに詳細には、低温CVDプロセスで調製および使用するのに容易であり、かつ優れた表面形態を有する高品質のルテニウム連続薄膜を蒸着することができる高揮発性ルテニウ

ム前駆物質が必要とされる。

【0011】

(発明の開示)

本発明は、化学蒸着(CVD)技術を用いて、式 $L_{\text{Ru}}X_y$ を有するルテニウム前駆物質を分解することにより、ルテニウムまたは酸化ルテニウムの薄膜を基板表面上に塗布する方法を提供する。上式中、Lは、直鎖、分枝鎖、または環式のヒドロカルビル(例えば、アレニル、アリル、アルキル、ジエニル、トリエニル)、環式アルケン、ジエン、環式ジエン、トリエン、環式トリエン、二環式アルケン、二環式ジエン、二環式トリエン、三環式アルケン、三環式ジエン、三環式トリエン；それらのフッ素化誘導体；ヘテロ原子(例えば、ハロゲン化物、Si、S、Se、P、As、N、またはO)をさらに含むそれらの誘導体；およびそれらの組み合わせを含む群から選択される中性またはモノアニオンの配位子である。Xは、CO、NO、CN、CS、ニトリル、イソニトリル、トリアルキルホスフィン、トリアルキルホスファイト、トリアルキルアミン、およびイソシアニドからなる群から選択されるπ結合配位子である。下付き文字yおよびzはそれぞれ1～3の数値を有し得る。

【0012】

本発明の方法に基づく変形は、式 $L_{\text{Ru}}(\text{CO})_z$ を有する化合物の一般クラスから選択されるRu前駆物質を分解することによるルテニウムまたは酸化ルテニウム薄膜のCVDを提供する。上式中、Lは、直鎖、分枝鎖、または環式のヒドロカルビル(例えば、アレニル、アリル、アルキル、ジエニル、トリエニル)、環式アルケン、ジエン、環式ジエン、トリエン、環式トリエン、二環式ジエン、および二環式トリエンを含む群から選択される中性またはモノアニオンの配位子である。

【0013】

本発明の方法は、CVDプロセスにおいて上記の化合物を前駆物質として使用することにより、高品質かつ優れた表面形態の連続Ru薄膜を低温で蒸着することができる、改良CVD技術を提供する。酸素源がない場合、蒸着された薄膜は本質的にRuからなり、X基に由来する少量の残留元素しか含まず、従って、本

質的に純粋なRu薄膜を形成する。上記の前駆物質化合物は、混合物中で、または液体注入／フラッシュ蒸着技術により送達するために溶媒中でストレートの液体として使用することができる。

【0014】

あるいは、本発明は、 RuO_x 薄膜を蒸着するために、前駆物質化合物がかなりの量の酸素を含むか、あるいは前駆物質化合物が反応性キャリアガス（例えば、O₂、またはN₂Oなどの酸化剤）と組み合わせて使用されるかのいずれかである、CVD法を提供する。あるいは、ポリシリコン電極上に蒸着されたRu金属に、蒸着後、急速熱酸化（RTO）をかけて、Ru薄膜の最下層をシリサイド化し、最上層を酸化することができる。また、最初に（後でシリサイド化される）Ru金属を蒸着し、次に、in situでの酸化剤添加によるか、または蒸着後のアニーリングにより、Ru金属上に酸化物を形成することにより、この層構成を形成することができる。

【0015】

本質的に純粋なRuおよび RuO_x の交互の薄膜はまた、1回または複数回のCVDプロセス間の環境に存在する前駆物質またはキャリアガスを選択および交替することにより、单一の基板に蒸着することができる。

【0016】

（発明実施の最良の態様）

A. ルテニウム前駆物質

本発明では、ルテニウム前駆物質は、以下の式（1）：



の化合物の一般クラスから選択される。上式中、Lは、直鎖、分枝鎖、または環式のヒドロカルビル（例えば、アレニル、アリル、アルキル、ジエニル、トリエニル）、環式アルケン、ジエン、環式ジエン、トリエン、環式トリエン、二環式アルケン、二環式ジエン、二環式トリエン、三環式アルケン、三環式ジエン、三環式トリエン；それらのフッ素化誘導体；ヘテロ原子（例えば、ハロゲン化物、Si、S、Se、P、As、N、またはO）をさらに含むこれらの誘導体；およびそれらの組み合わせを含む群から選択される中性またはモノアニオンの配位子

である。好ましくは、前記中性またはモノアニオンの配位子として、約2～約8炭素原子を有する環式のヒドロカルビルが挙げられる。Xは、CO、NO、CN、CS、ニトリル、イソニトリル、トリアルキルホスфин、トリアルキルホスファイト、トリアルキルアミン、およびイソシアニドを含む群から選択されるπ結合配位子である。下付き文字yおよびzはそれぞれ、1～3の数値である。

【0017】

本発明の好ましい方法では、本方法と共に使用されるRu前駆物質は、以下の式(2)：



の化合物の一般クラスから選択される。上式中、Lは、式(1)に関して記載された配位子の群から選択される中性またはモノアニオンの配位子であり、Xは、式(1)に関して同定された配位子の群から選択されるπ結合配位子である。下付き文字yは1～3の数値である。ルテニウム蒸着に有用な式(2)の好ましい前駆物質は、シクロヘプタジエントリカルボニルルテニウム((C₇H₁₄)Ru(CO)₃)およびシクロヘキサジエントリカルボニルルテニウム((C₆H₁₂)Ru(CO)₃)である。これらの前駆物質は、約200℃～300℃の温度で、分析上純粋なルテニウム薄膜をシリコンウェーハ上に蒸着するために首尾良く使用することができる。

【0018】

本発明のさらに別の方では、本方法と共に使用されるRu前駆物質は、以下の式(3)：



の化合物の一般クラスから選択される。上式中、Lは、直鎖、分枝鎖、または環式のヒドロカルビル(例えば、アレニル、アリル、アルキル、ジエニル、トリエニル)、環式アルケン、ジエン、環式ジエン、トリエン、環式トリエン、二環式ジエン、および二環式トリエンを含む群から選択される中性またはモノアニオンの配位子である。下付き文字yは1～3の数値である。

【0019】

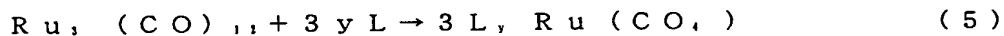
大まかに言えば、式(1)および(2)の錯体は、以下の式(4)：



に示すような熱反応または光分解反応により調製することができる。上式中、Lは、式(1)に関して記載された配位子の群から選択される中性またはモノアニオンの配位子であり、Xは、式(1)に関して同定された配位子の群から選択されるπ結合配位子である。例えば、 $(C_6H_5)_3Ru(CO)_2$ は、トリルテニウムドデカカルボニル($Ru_3(CO)_12$)をシクロヘキサジエン(C_6H_{10})と反応させることにより調製することができる。同様に、 $(C_6H_{10})_3Ru(CO)_2$ は、トリルテニウムドデカカルボニル($Ru_3(CO)_12$)をシクロヘプタジエン(C_7H_{10})と反応させることにより調製することができる。

【0020】

式(3)の錯体は、以下の式(5)：



に示すような熱反応または光分解反応により調製することができる。上式中、Lは、直鎖、分枝鎖、または環式のヒドロカルビル(例えば、アレニル、アリル、アルキル、ジエニル、トリエニル)、環式アルケン、ジエン、環式ジエン、トリエン、環式トリエン、二環式ジエン、および二環式トリエンを含む群から選択される中性またはモノアニオンの配位子である。下付き文字yは1～3の数値である。

【0021】

式(1)から(3)の前駆物質化合物は、それらの錯体に組み込まれる配位子(すなわちL基およびX基)によって、空気安定性および熱安定性について変化し得る。式(1)から(3)の化合物の空気安定性は、これらの化合物を不活性雰囲気(例えば、アルゴンおよび窒素)の非存在下で取り扱うことができるほど十分に高く、その結果として、CVDプロセスを行うための運転経費が削減されることが理解される。さらに、式(1)～(3)のL基配位子と式(1)および(2)のX基配位子とを変えることができるので、本発明の前駆物質の揮発性と蒸着条件との両方が優れた程度に制御される。従って、上記のそれぞれの式についてのL基およびR基配位子の選択は、これらの前駆物質の電子密度に著しく影響を及ぼし得る。電子密度は、前駆物質の熱安定性に影響を及ぼし、所定の各前

駆物質化合物の蒸着条件を決定する。このように、蒸着条件と成膜速度の両方を1つの変数（LまたはX）を用いて制御できるので、前駆物質化合物設計および関連CVDプロセスをカスタマイズすることができる。

【 0 0 2 2 】

式（1）の前駆物質化合物の例として、シクロペンタジエントリカルボニルルテニウム、シクロヘキサジエントリカルボニルルテニウム、シクロヘプタジエントリカルボニルルテニウム、シクロヘptaトリエニルカルボニルルテニウム、ノルボルナジエントリカルボニルルテニウム、シクロペンタジエニルトリカルボニルルテニウム、およびアリルテトラカルボニルルテニウムが挙げられる。

【 0 0 2 3 】

式（3）の前駆物質化合物の例として、シクロヘキサジエンテトラカルボニルルテニウム、シクロペンタジエニルテトラカルボニルルテニウム、およびアリルテトラカルボニルルテニウムが挙げられる。

【 0 0 2 4 】

B. CVD プロセス

本発明は、一般に、CVDを用いて高品質Ru薄膜を基板表面上に低温で蒸着することに関する。本発明は、任意の数の既知のCVDプロセスにより行うことができる。これらのCVDプロセスは、例えば、加熱法、ガス圧力、および／または化学反応などの変数を変えることにより改良することができる。本発明のRu前駆物質と共に使用するのに適した従来のCVD法として、蒸着基板が任意の数の方法（例えば、誘導加熱またはホットステージ（hot stage）使用）により加熱されるコールドウォール型CVDが挙げられる。あるいは、反応室全体を加熱するホットウォール型CVDを使用することができる。

【 0 0 2 5 】

CVDプロセスはまた圧力条件について変わり、反応が約1気圧で起こる大気圧CVD、または反応が約13.33～13332.2N/m²（10⁻¹～約100トル）で起こる低圧CVDを含み得る。

【 0 0 2 6 】

様々な他の従来のCVD法を用いて、Ru前駆物質を反応させることができる

。例えば、プラズマCVDまたは光CVDでは、それぞれ、プラズマまたは光源からのエネルギーを用いて前駆物質を活性化し、低い基板温度でRuを蒸着することができる。あるいは、イオンビームまたは電子ビームからのエネルギーが、Ru前駆物質分解のためのエネルギーを供給するために基板に向けられる、イオンビームCVDまたは電子ビームCVDを使用することができる。さらに別の代替として、レーザー光を用いて基板を加熱し、Ru前駆物質の光分解反応をもたらす、レーザーCVDプロセスが挙げられる。

【 0 0 2 7 】

CVDプロセスは、基板および／またはRu前駆物質を加熱する任意のタイプの装置にて行い得ることが理解される。適切なCVD装置設計として、ホットウォールリアクタ、コールドウォールリアクタ、プラズマリアクタ、放射線ビームリアクタなどが挙げられるが、それらに限定されない。水平チューブホットウォールCVDリアクタの形態である、このような適切なCVD装置設計の1つを図1に図示す。

【 0 0 2 8 】

図1に示すように、代表的なCVDプロセスは、蒸着しようとする基板6を、リアクタ2の反応室4内に配置することから開始する。基板6の1または複数のユニットを、反応室4内の所定位置に（例えば、適切なホルダー20により縦向きにして）固定することができる。次いで、基板6を、前駆物質錯体を分解および蒸発させるのに十分な温度まで加熱する。反応室4の反対端12を真空（示さず）にして（任意の適切な真空ポンプにより作り出すことができる）、反応室4内を真空にする。前駆物質蒸気8を、リアクタ2の一端に位置するタンク10に導入し、反応室4とタンク10との間に位置する弁14を開くことにより真空に暴露する。前駆物質錯体をタンク10内で蒸発させるか、予め蒸発させた前駆物質としてタンク10に導入することができることが理解されるべきである。次いで、前駆物質蒸気8は、基板6の1または複数のユニットを含む反応室4を通過する。反応室4を炉16により予め選択した温度で維持する。炉16は、前駆物質蒸気8を分解して、Ruを含む薄膜18を基板6の暴露面上に蒸着するのに有效である。

【 0 0 2 9 】

一般に、熱リアクタ CVD システムを用いて、基板を、選択した Ru 前駆物質の分解温度を超える温度まで加熱することができる。熱 CVD は、基板および／または前駆物質を加熱する任意のタイプの装置内で行うことができる。基板を十分に高い温度で加熱することにより、分解反応は、この基板の表面で起こる。同様に、エネルギービームより誘導される CVD 技術では、前駆物質分解が主として基板表面で起こるように基板を加熱するために、エネルギー源（すなわちイオンビーム）が有利に用いられる。

【 0 0 3 0 】

これらの熱 CVD を用いると、Ru を基板上に一面に蒸着することができる。さらに、選択した範囲の Ru 蒸着を、マスキング材料（例えば、レジスト材）を熱 CVD プロセスと併用することにより、あるいはより選択的な熱 CVD プロセス（例えば、エネルギービーム CVD）を用いて、Ru 蒸着または「書き込み（writing）」が著しい基板の特定の部分を、選択的に加熱することにより達成することができる。

【 0 0 3 1 】

Ru を CVD するために用いられるプロセスの多くは低圧システムを利用する。しかしながら、このシステムには圧力について臨界がない。代表的な動作圧力は約 0.13 ~ 約 13.3 N/m² (1 ~ 約 100 トル) であるが、それより高いまたは低い圧力もまた許容可能である。これらの圧力変化は、多数の要因（例えば、Ru 前駆物質化合物の蒸気圧、真空装置の速度および効率、ならびに総圧を調節するために添加できる不活性キャリアガスの物理的特性）により主として決定される。

【 0 0 3 2 】

反応性キャリアガスが無い条件下で、前駆物質として式 1、2、または 3 の化合物を使用して、前記の CVD 法および装置設計のいずれかを用いることにより、純粋な Ru 薄膜を成長させることができる。あるいは、酸化剤の存在下で前記 Ru 前駆物質のいずれかと加熱基板とを接触させることにより、RuO_x 薄膜を形成することができる。この酸化剤は、Ru 前駆物質化合物の分解温度で Ru 前

駆物質化合物と反応して、Ru酸化物を蒸着することができる任意のガス反応物でよい。本発明に関する使用に適した酸化剤としては、空気、酸素、および酸素含有化合物（亜酸化窒素、テトラヒドロフラン、および二酸化炭素など）が挙げられるが、それらに限定されず、好ましくは、穏やかに酸化するガス酸素源から選択される。

【0033】

酸化剤はまた、キャリアガスと共にリアクタに導入してもよい。本方法により、前記の酸化剤を含む雰囲気中で蒸着を行った場合、導電性 RuO_x 薄膜が基板（例えば、シリコン）上に生成される。X線光電子分光法（XPS）により、(C₆H₆)Ru(CO)₃ に由来する純粋な RuO_x 薄膜が蒸着され、蒸着薄膜の深さ全体にわたって一定の酸素濃度を有することがわかる。

【0034】

別の代替の実施態様では、Ru金属を基板（例えば、ポリSi電極）上に蒸着し、Ru含有基板を、蒸着後、急速熱酸化（「RTO」）にかけることにより、RuO_x 薄膜を in situ で作成することができる。RTOプロセスは、Ru層の暴露部分を酸化することに加えて、Ru層と、Ru層と接触する基板または下層（最下層）との間で拡散（例えば、ポリSi電極からのシリサイド化）を引き起こし得る。しかしながら、Ruシリサイドが導電性であるので、このようなプロセスは、依然として、多くの半導体装置の製造の実行可能な代替法である。

【0035】

本プロセスは、最初にRu金属を蒸着し、Ru金属を本明細書中に記載した任意の酸化プロセスにより酸化することにより、Ru酸化物を in situ で形成し、Ru金属の最下層をシリサイド化することにより改良することができる。あるいは、Ru層を、蒸着後のアニーリングにより酸化することができる。

【0036】

本方法のプロセスに対する様々な他の改良が考えられる。例えば、他の金属、合金、およびその混合物もまた、RuまたはRuO_x と共に基板上に蒸着することができる。これは、1または複数の式1、2、または3の前駆物質と、1また

は複数のさらなる熱分解可能な前駆物質化合物とを接触させて、所望のRu含有金属薄膜を得ることにより達成することができる。非酸化型Ru金属含有薄膜が望ましい場合、非酸化条件下で蒸着を行う。例えば、Ruをプラチナと混合して合金にしてもよい。このような合金化は、酸化を制限する薄膜の性質を与えるのに、または場合によっては優れた障壁層を形成するのに有用であり得る。

【 0 0 3 7 】

本明細書中に記載のプロセスは、様々な厚さで蒸着することができる高品質のRuおよびRuO_x薄膜をもたらす。蒸着層の厚さは、多数の変数（例えば、時間および蒸着温度、Ru前駆物質蒸気の流速、基板とRu前駆物質化合物との接触時間の長さ、ならびに選択した特定のRu前駆物質の揮発性）を制御することにより改良することができる。任意の望ましいRu含有層の厚さを有するように、本発明のプロセスにより製造される製品および構造を作成することができる。半導体または電子回路の用途に好ましい範囲の厚さは、単分子層から約0.1ミクロンである。

【 0 0 3 8 】

本明細書中に記載のプロセスは、RuおよびRuO_xを基板（例えば、半導体基板）上に蒸着して、拡散障壁、電極材料、半導体ドーパント、接触メタライゼーション、接続トレースなどを作成するのに有用である。本明細書中に記載の任意のプロセスを用いれば、コンフォーマル適用範囲および優れたステップ適用範囲を有するRuおよびRuO_x含有層が低温で蒸着される。

【 0 0 3 9 】

本発明は、以下の説明から、および本発明のプロセスの特定の実施態様を示す添付の実施例からさらによく理解されよう。しかしながら、最初に、当業者は本明細書中に記載の本発明を改良しながらも、本発明の好ましい結果をなお達成できることが理解されよう。従って、以下の説明および実施例は、当業者に向けられた教示する広範な開示内容であると理解されるべきであり、本発明を制限するものとして理解されるべきでない。本発明の範囲は、添付の特許請求の範囲により決定される。

【 0 0 4 0 】

実施例 1

 $(C_6H_5)_3Ru(CO)_2$ の調製

$(C_6H_5)_3Ru(CO)_2$ を、1.0 gm の $Ru_{(CO)}_3$ (シュトレムケミカルズ社 (Strem Chemicals, Inc.) , マサチューセツツ州ニューベリーポート (Newburyport) 所在) , 30 ml のベンゼン (オールドリッヂケミカル社 (Aldrich Chemical Co.) , ウィスコンシン州ミルウォーキー (Milwaukee) 所在) 、および 0.45 ml の 1, 3-シクロヘキサジエン (3 等量、4.69 mmol) (オールドリッヂケミカル社 (Aldrich Chemical Co.) , ウィスコンシン州ミルウォーキー (Milwaukee) 所在) をガラスフラスコに入れて混合することにより調製した。得られた溶液を 80°C に加熱し、2 時間還流した。この時点で溶液の色は赤色に変化した。溶液の色の変化が無くなることにより示されるように、化学反応がこれ以上起こらないようにするために、さらに約 3 時間、温度を一定に維持しながら還流を続けた。次いで、過剰 (2.5 ml) の 1, 3-シクロヘキサジエンを溶液に添加し、得られた溶液を約 48 時間還流した。還流して最初の 8 時間後に、溶液の色はオレンジ色に変化し、48 時間還流期間の終わり頃には黄色に進行した。還流を止め、溶液を約 66 時間攪拌した。

【0041】

次いで、フラスコを分離し、真空ラインに取り付け、ベンゼンの大部分をフラスコから除去した。溶液の残りを小型蒸留装置にカニューレで移した。この装置では、約 800 N/m² (6 トル) のマニホールド圧を確立した。マントルを約 40°C に加熱することによりフラスコ内容物を温めることにより、残留しているベンゼンおよび 1, 3-シクロヘキサジエンを除去した。次いで、フラスコを静的真空中で約 60°C に加熱し、 $(C_6H_5)_3Ru(CO)_2$ の無色油である反応生成物を取り出すために受け器を冷却した。

【0042】

$(C_6H_5)_3Ru(CO)_2$ についての分光学的データは以下の通りであった

- : I R V_{cm} 2058 (v s), 1978 (v s, b r); ¹H N M R δ 4

δ 8.1 (m, 2 H), δ 2.84 (m, 2 H), δ 1.42 (m, 4 H); ^{13}C
 $\{\text{H}\}$ NMR δ 199.0 (CO), δ 87.2, δ 55.7, δ 25.0.

【0043】

実施例2

(C₆H₅)₂Ru(CO)₂からルテニウム薄膜の蒸着

実施例1の説明に従って調製した前駆物質 (C₆H₅)₂Ru(CO)₂を、ディップチューブと出口弁を備えるガラスバブラーに添加した。このバブラーを、コールドウォール型研究用CVDリアクタに付け加え、Heキャリアガスをバブラーにポンプで注入した。p型シリコンウェーハをリアクタ内に配置し、300°Cに加熱した(ウェーハ表面に直接接触している熱電対により測定した)。ウェーハを加熱すると同時に、反応室の圧力を400N/m² (3.0トル)で安定させ、25sccmのHeと50sccmのN₂を個々にバブラーバイパスラインに通してリアクタ内に流した。次いで、さらなるHeキャリアガスを約1分間バブラーにそらし、反応室を排気し、ウェーハを室温まで冷却した。

【0044】

平らで非常に反射する金属Ru被覆がウェーハ上に形成された。X線光電子分光法(XPS)を用いて、ウェーハ上に蒸着された薄膜を調べた。XPSから、約400Åの厚さを有する純粋なRu薄膜が明らかになった。X線回析(XRD)もまた蒸着されたRu薄膜試料に対して行い、これにより、この蒸着試料薄膜は多結晶Ruであることが明らかになった。

【0045】

実施例3

(C₆H₅)₂Ru(CO)₂から酸化ルテニウム薄膜の蒸着

ウェーハ表面を200°Cに加熱し、N₂を50sccmのO₂に交換したことを除けば、実施例2に記載の方法と同様の方法を用いて、RuO_xを蒸着した。次いで、1分間、蒸着を行い、ウェーハを室温に冷却させた。

【0046】

平らで非常に反射するRuO_x被覆がウェーハ上に形成された。X線光電子分光法(XPS)を用いて、ウェーハ上に蒸着された薄膜を調べた。XPSから、

約 400 Å の厚さを有する純粹な RuO_x 薄膜が明らかになった。X線回析(XRD)もまた蒸着された RuO_x 薄膜試料に対して行い、これにより、この蒸着試料薄膜は多結晶 RuO_x であることが明らかになった。

【 0 0 4 7 】

実施例 4

(C, H₁₀) Ru (CO)₃ の調製

前駆物質 (C, H₁₀) Ru (CO)₃ を、シクロヘキサジエンの代わりに 1,3-シクロヘプタジエンを使用したことを除けば、実施例 1 の方法に従って調製した。 (C, H₁₀) Ru (CO)₃ の無色油が生成された。

【 0 0 4 8 】

(C, H₁₀) Ru (CO)₃ についての分光学的データは以下の通りであった : I R V_{cm} 2056 (v s), 1975 (v s, b r); ¹H N M R δ 4.79 (m, 2H), δ 2.74 (m, 2H), δ 1.61 (m, 4H), δ 1.14 (m, 2H); ¹³C {¹H} N M R δ 197.2 (CO), δ 90.3, δ 52.9, δ 27.9, δ 27.2.

【図面の簡単な説明】

【図 1】適切な CVD 装置設計の 1 つを示す略図。

【図 1】

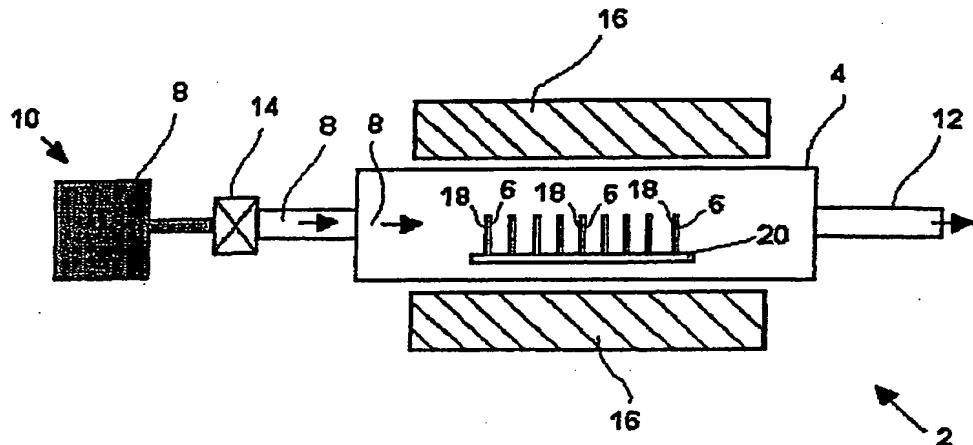


FIG. 1

【手続補正書】

【提出日】 平成13年3月29日 (2001. 3. 29)

【手続補正1】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 特許請求の範囲

【補正方法】 変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ルテニウム含有材料の薄膜を基板表面上に塗布する方法であつて、前記方法は、化学蒸着技術を用いて、式L, RuX_yの前駆物質化合物を分解することを含み、上式中、

(a) Lは、直鎖ヒドロカルビル、分枝鎖ヒドロカルビル、環式ヒドロカルビル、環式アルケン、ジエン、環式ジエン、トリエン、環式トリエン、二環式アルケン、二環式ジエン、二環式トリエン、三環式アルケン、三環式ジエン、三環式トリエン、それらの異性体または同族体、それらのフッ素化誘導体、それらの組み合わせ、および、ハロゲン化物、Si、S、Se、P、As、N、およびOから成る群より選択されたヘテロ原子をさらに含むそれらの誘導体から成る配位子の群から選択される中性またはモノアニオンの配位子であり、

(b) yは1～3の数値であり、

(c) Xは、CO、NO、CN、CS、ニトリル、イソニトリル、トリアルキルホスフィン、トリアルキルホスファイト、トリアルキルアミン、イソシアニド、それらの異性体または同族体、およびそれらの組み合わせから成る群から選択されるπ結合配位子であり、

(d) zは1～3の数値である

方法。

【請求項2】 前記前駆物質化合物は液体である請求項1に記載の方法。

【請求項3】 前記基板は半導体ウェーハである請求項1に記載の方法。

【請求項4】 前記化学蒸着技術はホットウォール化学蒸着である請求項1に記載の方法。

【請求項 5】 前記化学蒸着技術はコールドウォール化学蒸着である請求項 1に記載の方法。

【請求項 6】 前記化学蒸着技術は大気圧化学蒸着である請求項 1に記載の方法。

【請求項 7】 前記化学蒸着技術は低圧化学蒸着である請求項 1に記載の方法。

【請求項 8】 前記前駆物質化合物はシクロヘキサジエントリカルボニルルテニウムである請求項 1に記載の方法。

【請求項 9】 前記前駆物質化合物シクロヘプタジエントリカルボニルルテニウムである請求項 1に記載の方法。

【請求項 10】 前記前駆物質化合物は酸素を含む請求項 1に記載の方法。

【請求項 11】 前記化学蒸着技術は、RuO_x薄膜を蒸着させるために酸化ガスの存在下で行われる請求項 1に記載の方法。

【請求項 12】 前記酸化ガスは酸素を含む請求項 11に記載の方法。

【請求項 13】 前記酸化ガスは酸素含有化合物を含む請求項 11に記載の方法。

【請求項 14】 ルテニウム含有材料の薄膜を基板表面上に塗布する方法であって、前記方法は、化学蒸着技術を用いて、式 L, RuX, の前駆物質化合物を分解することを含み、上式中、

(a) Lは、直鎖ヒドロカルビル、分枝鎖ヒドロカルビル、環式ヒドロカルビル、環式アルケン、ジエン、環式ジエン、トリエン、環式トリエン、二環式アルケン、二環式ジエン、二環式トリエン、三環式アルケン、三環式ジエン、三環式トリエン、それらの異性体または同族体、それらのフッ素化誘導体、それらの組み合わせ、および、ハロゲン化物、Si、S、Se、P、As、N、およびOから成る群より選択されたヘテロ原子をさらに含むそれらの誘導体から成る配位子の群から選択される中性またはモノアニオンの配位子であり、

(b) Xは、CO、NO、CN、CS、ニトリル、イソニトリル、トリアルキルホスフィン、トリアルキルホスファイト、トリアルキルアミン、イソシアニド、それらの異性体または同族体、およびそれらの組み合わせから成る群から選択

されるπ結合配位子である

方法。

【請求項15】 前記前駆物質化合物は液体である請求項14に記載の方法

。

【請求項16】 前記基板は半導体ウェーハである請求項14に記載の方法

。

【請求項17】 前記化学蒸着技術はホットウォール化学蒸着である請求項14に記載の方法。

【請求項18】 前記化学蒸着技術はコールドウォール化学蒸着である請求項14に記載の方法。

【請求項19】 前記化学蒸着技術は大気圧化学蒸着である請求項14に記載の方法。

【請求項20】 前記化学蒸着技術は低圧化学蒸着である請求項14に記載の方法。

【請求項21】 前記前駆物質化合物は酸素を含む請求項14に記載の方法

。

【請求項22】 前記化学蒸着技術は、RuO_x薄膜を蒸着させるために酸化ガスの存在下で行われる請求項14に記載の方法。

【請求項23】 前記酸化ガスは酸素を含む請求項22に記載の方法。

【請求項24】 前記酸化ガスは酸素含有化合物を含む請求項22に記載の方法。

【請求項25】 ルテニウム含有材料の薄膜を基板表面上に塗布する方法であって、前記方法は、化学蒸着技術を用いて、式L: Ru(CO)_xの前駆物質化合物を分解することを含み、上式中、Lは、直鎖ヒドロカルビル、分枝鎖ヒドロカルビル、環式ヒドロカルビル、環式アルケン、ジエン、環式ジエン、トリエン、環式トリエン、二環式ジエン、二環式トリエン、およびそれらの異性体または同族体から成る群から選択される中性またはモノアニオンの配位子である方法

。

【請求項26】 前記前駆物質化合物は液体である請求項25に記載の方法

【請求項 27】 前記基板は半導体ウェーハである請求項 25 に記載の方法

【請求項 28】 前記化学蒸着技術はホットウォール化学蒸着である請求項 25 に記載の方法。

【請求項 29】 前記化学蒸着技術はコールドウォール化学蒸着である請求項 25 に記載の方法。

【請求項 30】 前記化学蒸着技術は大気圧化学蒸着である請求項 25 に記載の方法。

【請求項 31】 前記化学蒸着技術は低圧化学蒸着である請求項 25 に記載の方法。

【請求項 32】 前記前駆物質化合物は酸素を含む請求項 25 に記載の方法

【請求項 33】 前記化学蒸着技術は、RuO_x 薄膜を蒸着させるために酸化ガスの存在下で行われる請求項 25 に記載の方法。

【請求項 34】 前記酸化ガスは酸素を含む請求項 33 に記載の方法。

【請求項 35】 前記酸化ガスは酸素含有化合物を含む請求項 33 に記載の方法。

【請求項 36】 ルテニウム含有材料を基板上に蒸着する方法であって、式 L, RuX_y の前駆物質化合物を提供する工程と、

前記基板を反応室内に配置する工程と、

前記基板を、前記前駆物質化合物の分解温度と少なくとも等しい温度まで加熱する工程と、

前記前駆物質化合物を前記反応室に移動させて、前記前駆物質化合物を前記基板上で分解させ、Ru 含有薄膜を前記基板上に蒸着させる工程とを含み、上式中、

L は、直鎖ヒドロカルビル、分枝鎖ヒドロカルビル、環式ヒドロカルビル、環式アルケン、ジエン、環式ジエン、トリエン、環式トリエン、二環式アルケン、二環式ジエン、二環式トリエン、三環式アルケン、三環式ジエン、三環式トリエン

、それらの異性体または同族体、それらのフッ素化誘導体、それらの組み合わせ
および、ハロゲン化物、S i、S、S e、P、A s、N、またはOから成る群
より選択されたヘテロ原子をさらに含むそれらの誘導体から成る配位子の群から
選択される中性またはモノアニオンの配位子であり、

y は 1 ~ 3 の数値であり、

x は、C O、N O、C N、C S、ニトリル、イソニトリル、トリアルキルホスフ
 ィン、トリアルキルホスファイト、トリアルキルアミン、イソシアニド、それら
の異性体または同族体、およびそれらの組み合わせから成る群から選択されるπ
結合配位子であり、

z は 1 ~ 3 の数値である

方法。

【請求項 3 7】 前記反応室は大気圧に維持される請求項 3 6 に記載の方法

【請求項 3 8】 前記反応室は大気圧より低い圧力に維持される請求項 3 6
 に記載の方法。

【請求項 3 9】 前記基板を前記反応室に配置した後に、前記反応室を加熱
 する工程をさらに含む請求項 3 6 に記載の方法。

【請求項 4 0】 前記前駆物質化合物は酸素を含む請求項 3 6 に記載の方法

【請求項 4 1】 前記基板を加熱した後に、酸化ガスを前記反応室に導入す
 る工程をさらに含む請求項 3 6 に記載の方法。

【請求項 4 2】 前記酸化ガスは酸素を含む請求項 4 1 に記載の方法。

【請求項 4 3】 前記酸化ガスは酸素含有化合物を含む請求項 4 1 に記載の
 方法。

【請求項 4 4】 ルテニウム含有材料を基板上に蒸着する方法であって、
 式 L、R u X、の前駆物質化合物を提供する工程と、
 前記基板を反応室内に配置する工程と、
 前記基板を、前記前駆物質化合物の分解温度と少なくとも等しい温度まで加熱
 する工程と、

前記前駆物質化合物を前記反応室に移動させて、前記前駆物質化合物を前記基板上で分解させ、Ru含有薄膜を前記基板上に蒸着させる工程とを含み、
上式中、

Lは、直鎖ヒドロカルビル、分枝鎖ヒドロカルビル、環式ヒドロカルビル、環式アルケン、ジエン、環式ジエン、トリエン、環式トリエン、二環式アルケン、二環式ジエン、二環式トリエン、三環式アルケン、三環式ジエン、三環式トリエン、それらの異性体または同族体、それらのフッ素化誘導体、それらの組み合わせ、および、ハロゲン化物、Si、S、Se、P、As、N、またはOから成る群より選択されたヘテロ原子をさらに含むそれらの誘導体から成る配位子の群から選択される中性またはモノアニオンの配位子であり、

Xは、CO、NO、CN、CS、ニトリル、イソニトリル、トリアルキルホスファイン、トリアルキルホスファイト、トリアルキルアミン、イソシアニド、それらの異性体または同族体、およびそれらの組み合わせから成る群から選択されるπ結合配位子である

方法。

【請求項45】 前記反応室は大気圧に維持される請求項44に記載の方法

【請求項46】 前記反応室は大気圧より低い圧力に維持される請求項44に記載の方法。

【請求項47】 前記基板を前記反応室に配置した後に、前記反応室を加熱する工程をさらに含む請求項44に記載の方法。

【請求項48】 前記前駆物質化合物は酸素を含む請求項44に記載の方法

【請求項49】 前記基板を加熱した後に、酸化ガスを前記反応室に導入することをさらに含む請求項44に記載の方法。

【請求項50】 前記酸化ガスは酸素を含む請求項49に記載の方法。

【請求項51】 前記酸化ガスは酸素含有化合物を含む請求項49に記載の方法。

【請求項52】 ルテニウム含有材料を基板上に蒸着する方法であつて、

式 L, Ru (CO), の前駆物質化合物を提供する工程と、
 前記基板を反応室内に配置する工程と、
 前記基板を、前記前駆物質化合物の分解温度と少なくとも等しい温度まで加熱
 する工程と、

前記前駆物質化合物を前記反応室に移動させて、前記前駆物質化合物を前記基
 板上で分解させ、Ru 含有薄膜を前記基板上に蒸着させる工程とを含み、
 上式中、

L は、直鎖ヒドロカルビル、分枝鎖ヒドロカルビル、環式ヒドロカルビル、環式
 アルケン、ジエン、環式ジエン、トリエン、環式トリエン、二環式ジエン、二環
式トリエン、およびそれらの異性体または同族体から成る群から選択される中性
 またはモノアニオンの配位子である

方法。

【請求項 5 3】 前記反応室は大気圧に維持される請求項 5 2 に記載の方法

【請求項 5 4】 前記反応室は大気圧より低い圧力に維持される請求項 5 2
 に記載の方法。

【請求項 5 5】 前記基板を前記反応室に配置した後に、前記反応室を加熱
 する工程をさらに含む請求項 5 2 に記載の方法。

【請求項 5 6】 前記前駆物質化合物は酸素を含む請求項 5 2 に記載の方法

【請求項 5 7】 前記基板を加熱した後に、酸化ガスを前記反応室に導入す
 る工程をさらに含む請求項 5 2 に記載の方法。

【請求項 5 8】 前記酸化ガスは酸素を含む請求項 5 7 に記載の方法。

【請求項 5 9】 前記酸化ガスは酸素含有化合物を含む請求項 5 7 に記載の
 方法。

【請求項 6 0】 前記ルテニウム含有材料は、純ルテニウムを含む請求項 1
 に記載の方法。

【請求項 6 1】 前記ルテニウム含有材料は、酸化ルテニウムを含む請求項
 1 に記載の方法。

【請求項 6 2】 前記ルテニウム含有材料は、純ルテニウムを含む請求項 1

4 に記載の方法。

【請求項 6 3】 前記ルテニウム含有材料は、酸化ルテニウムを含む請求項

1 4 に記載の方法。

【請求項 6 4】 前記ルテニウム含有材料は、純ルテニウムを含む請求項 2

5 に記載の方法。

【請求項 6 5】 前記ルテニウム含有材料は、酸化ルテニウムを含む請求項

2 5 に記載の方法。

【請求項 6 6】 前記ルテニウム含有材料は、純ルテニウムを含む請求項 3

6 に記載の方法。

【請求項 6 7】 前記ルテニウム含有材料は、酸化ルテニウムを含む請求項

3 6 に記載の方法。

【請求項 6 8】 前記ルテニウム含有材料は、純ルテニウムを含む請求項 4

4 に記載の方法。

【請求項 6 9】 前記ルテニウム含有材料は、酸化ルテニウムを含む請求項

4 4 に記載の方法。

【請求項 7 0】 前記ルテニウム含有材料は、純ルテニウムを含む請求項 5

2 に記載の方法。

【請求項 7 1】 前記ルテニウム含有材料は、酸化ルテニウムを含む請求項

5 2 に記載の方法。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US99/16224	
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER			
IPC(6) :C23C 16/18 US CL :Please See Extra Sheet According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC			
B. FIELDS SEARCHED			
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 427/99, 124, 576, 584, 585, 250, 252, 253, 255.31; 438/681, 686, 758, 778			
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched			
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) APS, STN			
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	
X	US 5,314,727 A (MCCORMICK et al.) 24 May 1994, col. 4, lines 5-40, col. 5, lines 1-30, col. 11, lines 3-60.	25-35, 52-59	
Y	US 5,130,172 A (HICKS et al.) 14 July 1992, col. 3, lines 47-60, col. 4, lines 45-50, example 2.	1-9, 14-20, 36-39, 44-47	
Y	COWLES, R.J.H., Relative reactivity of Co-ordinated Ligands in the Dienyltricarbonyl-ruthenium Cation, [(dienyl)Ru(CO) ₃] ⁺ Chemical Communications, 1969, page 392, see compound listed in title.	1-24, 36-51	
Y	GREEN, M.L., Chemical Vapor Deposition of Ruthenium and Ruthenium Dioxide Films J. Electrochem. Soc., Vol. 132, No. 11, November, 1985, pages 2677-2685, especially page 2677	1-24, 36-51	
Y	US 5,352,488 A (SPENCER et al.) 4 October 1994, see col. 2, lines 36-60.	1-24, 36-51	
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input type="checkbox"/> See patent family annex.	
A	Special categories of cited documents:	"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
B	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
C	earlier document published on or after the international filing date	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
D	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Z"	document member of the same patent family
P	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
Date of the actual completion of the international search 11 SEPTEMBER 1999		Date of mailing of the international search report 21 OCT 1999	
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703) 305-3230		Authorized officer TIMOTHY MEEKS <i>Signature</i> Telephone No. (703) 308-0661	

Form PCT/ISA/210 (second sheet)(July 1992)*

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/US99/16224

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER:
US CL :

427/99, 124, 576, 584, 585, 250, 252, 253, 255.31; 438/681, 686, 758, 778

フロントページの続き

(81) 指定国 E P (A T, B E, C H, C Y,
D E, D K, E S, F I, F R, G B, G R, I E, I
T, L U, M C, N L, P T, S E), O A (B F, B J
, C F, C G, C I, C M, G A, G N, G W, M L,
M R, N E, S N, T D, T G), A P (G H, G M, K
E, L S, M W, S D, S L, S Z, U G, Z W), E
A (A M, A Z, B Y, K G, K Z, M D, R U, T J
, T M), A E, A L, A M, A T, A U, A Z, B A
, B B, B G, B R, B Y, C A, C H, C N, C U,
C Z, D E, D K, E E, E S, F I, G B, G D, G
E, G H, G M, H R, H U, I D, I L, I N, I S
, J P, K E, K G, K P, K R, K Z, L C, L K,
L R, L S, L T, L U, L V, M D, M G, M K, M
N, M W, M X, N O, N Z, P L, P T, R O, R U
, S D, S E, S G, S I, S K, S L, T J, T M,
T R, T T, U A, U G, U Z, V N, Y U, Z A, Z
W

F ターム(参考) 4K030 AA11 AA14 BA01 BA42 CA04
CA12 FA10 JA09 KA08 KA22
LA01 LA15

【要約の続き】

環式ジエン、トリエン、環式トリエン、二環式ジエン、
および二環式トリエンを含む群から選択される中性またはモノアニオンの配位子である。